

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 83710044.5

⑥ Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 11 D 17/00**  
**C 11 D 3/00**

⑳ Anmeldetag: 29.06.83

③① Priorität: 07.07.82 DE 3225292

③② Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
22.02.84 Patentblatt 84/8

③④ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
Postfach 1100 Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

⑦② Erfinder: Holdt, Bernd-D.  
Gutenbergstrasse 435  
D-4000 Düsseldorf(DE)

⑦③ Erfinder: Menke, Ronald  
Nietzschestrasse 9  
D-4020 Mettmann 2(DE)

⑦④ Erfinder: Praus, Gerd  
Höppnerstrasse 80  
D-4150 Krefeld(DE)

⑦⑤ Erfinder: Hasselbach, Petra  
Himmelgeisterstrasse 50  
D-4000 Düsseldorf(DE)

⑤④ Reinigungs- und Desinfektionsmittablette für den Wasserkasten von Spültoiletten.

⑤⑦ Die Tabletten bestehen aus zwei plastifizierbaren Gemischen, die Tenside, Desinfektionsmittel, Bleichmittel, Salze, Säuren, Komplexbildner, Füll-, Farb- und Geruchsstoffe, Abspülregulatoren und Plastifikatoren sowie ggf. weitere in derartigen Formulierungen übliche Substanzen enthalten, wobei die Gemische aus wenigstens zwei miteinander verbundenen, aber jeweils untereinander unverträglichen Substanzen bestehen, bevorzugt einerseits Aktivchlor abspaltenden Substanzen, Säuren oder Komplexbildnern und andererseits Farb- und/oder Duftstoffen.

Für die Tablettierung werden zwei jeweils miteinander unverträgliche Substanzen enthaltende plastifizierbare Gemische für sich in Strangform extrudiert, die beiden Einzelstränge zusammengefügt und zu Tabletten geschnitten.

BEST AVAILABLE COPY

EP 0 101 402 A1

4000 Düsseldorf, den 1. Juli 1982

0101402  
HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

Dr. Bz/Et

Patentanmeldung

D 6508 EP

Reinigungs- und Desinfektionsmitteltablette für den Wasser-  
kasten von Spültoiletten

---

Reinigungs- und Desinfektionsmittelstücke in Tablettenform zur Anwendung im Wasserkasten von Spültoiletten sind bekannt. Derartige  
5 Tabletten bestehen im allgemeinen aus Gemischen, die Komponenten aus der Gruppe der Tenside, Desinfektions- und Bleichmittel, Salze, Säuren, Komplexbildner, Füllstoffe, Farb- und Duftstoffe, Abspülregulatoren, Plastifikatoren, und gegebenenfalls weitere Substanzen enthalten. Vorzugsweise geht man bei der Herstellung derartiger  
10 Tabletten von Gemischen aus, die plastifizierbar sind und in Strangform extrudiert werden können. Die Tabletten erhält man durch Schneiden des Stranges.

Es versteht sich von selbst, daß eine Kombination von Wirkstoffen, die während einer längeren Lagerzeit miteinander in Reaktion  
15 treten können oder aus anderen Gründen untereinander unverträglich sind, in derartigen Tabletten nicht möglich ist. Es wurden daher Mehrkammer-Dispenser zum Einhängen in den Wasserkasten vorgeschlagen, welche Tabletten unterschiedlicher Zusammensetzung mit untereinander unverträglichen Wirkstoffen aufnehmen können. In derartigen  
20 Dispensern werden die entsprechenden Wirkstofflösungen getrennt hergestellt und vorrätig gehalten und erst während des Spülvorganges miteinander vereinigt. Ein Beispiel hierfür beschreibt EP-A 13 043, wobei es sich um die kombinierte Anwendung von desinfizierenden Hypochloriten und hypochloritempfindlichen Farbstoffen handelt. Die  
25 Herstellung derartiger Dispenser ist jedoch technisch aufwendig und kostspielig, und die Handhabung getrennter Mittel für den Verbraucher unbequem.

...

Die Erfindung hat zum Ziel, die geschilderten Nachteile bei der Anwendung derartiger Reinigungs- und Desinfektionstabletten zu vermeiden. Gegenstand der Erfindung sind daher Reinigungs- und Desinfektionsmitteltabletten für den Wasserkasten von Spültoiletten aus plastifizierbaren Gemischen, die Substanzen aus der Gruppe Tenside, Desinfektions- und Bleichmittel, Salze, Säuren, Komplexbildner, Füllstoffe, Farb- und Duftstoffe, Abspülregulatoren und Plastifikatoren, und gegebenenfalls weitere in derartigen Formulierungen übliche Substanzen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus wenigstens zwei miteinander verbundenen, jeweils untereinander unverträgliche Substanzen enthaltenden Gemischen bestehen. Die Tabletten werden ohne Dispenser in den Wasserkasten eingelegt. Ihre Auflösegeschwindigkeit ist so bemessen, daß durchschnittlich bei jedem Spülvorgang eine ausreichende Menge an Wirkstofflösung zur Verfügung steht. Für die Zeit zwischen zwei Spülvorgängen ist die Wirkstofflösung ausreichend stabil.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der vorgenannten Tabletten, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens zwei plastifizierbare Gemische, die jeweils miteinander unverträgliche Substanzen enthalten, für sich in Strangform extrudiert, die Einzelstränge zu einem einzigen Strang zusammenfügt, und diesen zu Tabletten von 20 - 200 g Gewicht schneidet. Vorzugsweise sollen die plastifizierbaren Gemische gleiche oder ähnliche Konsistenz besitzen. Das Extrudieren und Zusammenfügen der Stränge wird zweckmäßig in einem Arbeitsgang durchgeführt, z. B. mit Hilfe von Doppelstrangpressen unter Vorsatz geeigneter Mundstücke.

Unter "Tabletten" sind Formstücke beliebiger Abmessungen zu verstehen, wie sie durch Schneiden eines extrudierten Stranges erhalten werden können. Insbesondere soll das Verhältnis von Durchmesser zur Dicke beliebig sein. Um eine stabile Lagerung der Tablette am Boden des Wasserkastens zu erreichen, sollte das Verhältnis von Durchmesser zur Dicke der Tablette nicht kleiner als 1, vorzugsweise 1 - 5 : 1 sein.

Die Erfindung wird insbesondere angewendet auf solche Wirkstoffkombinationen, die neben einem Farbstoff ein Desinfektionsmittel auf der Basis von Aktivchlor abspaltenden Substanzen enthalten. Fast alle infragekommenden Farbstoffe, meist Grün- und Blautöne, sind -  
 5 mit Ausnahme weniger Triphenylmethanfarbstoffe - chloempfindlich und verändern in Gegenwart von Hypochlorit mehr oder weniger schnell ihren Farbton oder bleichen aus. Ein Farbstoffzusatz zu Reinigungs- und Desinfektionsmitteltabletten für den Wasserkasten ist aber erwünscht, da die gefärbte Spüllösung nicht nur einen Eindruck von  
 10 Sauberkeit und Hygiene vermittelt, sondern durch das Ausbleiben der Farbmarkierung auch ein Signal für den Verbrauch der Tablette gibt.

Eine weitere Anwendung findet die Erfindung bei solchen Wirkstoffkombinationen, die neben einem hohen Anteil an Säuren oder Komplexbildnern zur Verhinderung von Kalk-, Rost- oder Urinsteinablagerungen empfindliche Farb- oder Duftstoffe enthalten. Insbesondere ist die  
 15 Auswahl von Parfüms für die Beduftung von Toilettenreinigungsmitteln durch die starke Säureempfindlichkeit der meisten Duftstoffe normalerweise sehr begrenzt. Aber auch Komplexbildner in hohen Konzentrationen können bestimmte Farb- und Duftstoffe beeinträchtigen.

20 Ein besonderer Vorteil der Erfindung ist auch darin zu sehen, daß es z.B. durch Extrudieren mittels Koaxialschneckenpressen möglich ist, die Farbstoffe oder aggressive Substanzen enthaltende Komponente in den Kern der Tablette zu verlegen, was die Handhabung durch  
 25 den Verbraucher erleichtert und sicherer macht, wobei auf eine besondere Umhüllung der Tabletten verzichtet werden kann.

Die folgenden Beispiele beziehen sich auf einige wichtige Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Tabletten.

...

# 1. Aktivchlorabspaltende Reinigungs- und Desinfektionstablette

Dieses Beispiel betrifft eine aus zwei plastifizierbaren Gemischen zusammengesetzte Reinigungs- und Desinfektionstablette, von denen das eine eine aktivchlorabspaltende Substanz, das andere  
5 einen chloempfindlichen Farbstoff enthält. Bei den Farbstoffen handelt es sich vorzugsweise um wasserlösliche, nicht auf Keramik-  
flächen aufziehende Farbstoffe, z. B. Triphenylmethanfarbstoffe oder Triarylmethanfarbstoffe, wie Disulfide Blue. Die Farbstoff-  
markierung ist erforderlich, um dem Verbraucher die Funktionsfähig-  
10 keit der Tablette anzuzeigen. Durch ein Ausbleiben der Farbmar-  
kierung wird angezeigt, daß die Wirkstoffe verbraucht sind. Als  
chlorabspaltendes Desinfektionsmittel kommen Natriumdichloriso-  
cyanurat, [(Monotrichlor)-tetra-(Monokaliumdichlor)]-  
Penta-isocyanurat, Dichlordimethylhydantonin in Betracht.

15

Die Zusammensetzung einer derartigen, aus zwei plastifizierbaren Gemischen (A) und (B) bestehenden Tablette liegt in folgendem Bereich:

20	(A) Desinfektions- komponente	(B) Farbkomponente
	15 - 60 %	15 - 60 % anionisches Tensid
	0 - 60 %	0 - 60 % anorganische Salze
	-	2 - 15 % Farbstoff
25	5 - 50 %	- aktivchlorabspaltende Desinfekti- onsmittel
	3 - 20 %	3 - 20 % Plastifizierungsmittel und/oder Geruchsstoff
	0 - 25 %	0 - 25 % abspülregulierende Wirkstoffe

Bei den in den o. g. Formulierungen enthaltenen Tensiden handelt es sich um ein leicht lösliches, schaumaktives Alkylbenzolsulfonat (ABS) im Anteil von 15 - 60 %. ABS unterstützt die Haftfähigkeit der Tabletten am Boden des

- 5 Wasserkastens in hohem Maße. Dadurch wird die Anwendungssicherheit auch bei starkem Wasserzulauf und Wasserablauf gewährleistet. Als abspülregulierende Zusätze dienen Kombinationen aus Stearinsäure und Kokosfettsäuremonoethanolamid im Gehalt von 2 - 15 %. Bei den konsistenzbeeinflussenden Plastifikatoren handelt es sich im wesentlichen um Parfümöl, Paraffinöl, 1,2-Propylenglykol, Silikonöl, Dibutylphthalat, Monoethylenglykol, Citrusterpene, Diethylphthalat in Anteilen von 3 - 12 Gew.-%.
- 10 Dabei kann es von Vorteil sein, Plastifikatoren zu verwenden, die nicht miteinander mischbar sind, um eine Wanderung des Farbstoffes aus der gefärbten Phase in die ungefärbte Phase zu vermeiden.
- 15 Eine spezielle Formulierung hat folgende Zusammensetzung:

Phase (A) mit Chlorträger

20	Dodecylbenzolsulfonat-Na mit 20 % Na-carbonat	32,0 Gew.-%
	Natriumsulfat wasserfrei	1,0 Gew.-%
	Natriumtripolyphosphat	13,0 Gew.-%
	Natriumdichlorisocyanuratdihydrat	20,0 Gew.-%
	Stearinsäure	15,0 Gew.-%
25	Duftstoff Pineoil	10,0 Gew.-%

Phase (B) mit Farbstoff

	Dodecylbenzolsulfonat-Na mit 20 % Na-carbonat	39,5 Gew.-%
	Natriumsulfat wasserfrei	21,0 Gew.-%
	Natriumtripolyphosphat	13,0 Gew.-%
30	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
	Stearinsäure	3,5 Gew.-%
	Farbstoff	10,0 Gew.-%
	Duftstoff Pineoil	6,0 Gew.-%

...

Die Herstellung einer derartigen Tablette erfolgt zweckmäßig mittels einer Koaxialstrangpresse, so daß sich das Farbstoff enthaltende Gemisch im Zentrum des ausgepreßten Stranges befindet. Der Strang wird in Stücke von etwa 50 g Gewicht geschnitten.

- 5 2. Reinigungsverstärkte Tablette mit hohem Säureanteil (Gemisch (A)) und Farb- und Duftstoff (Gemisch (B)) zur Verhinderung von Kalk-, Rost- und Urinsteinablagerungen

10 Zur Verhinderung von Kalk, Rost und/oder Urinstein ist ein relativ hoher Säureanteil wünschenswert. Gleichzeitig ist eine Farbmarkierung mit Beduftung erforderlich. Bedingt durch die starke Säureempfindlichkeit der meisten Duftstoffe ist die Auswahl an Letzteren normalerweise äußerst begrenzt. Auch für dieses Problem stellt die erfindungsgemäße 2-Phasen-Tablette eine vorteilhafte Lösung dar, da  
15 Säure und Duftstoff getrennt in unterschiedlichen Abschnitten vorliegen.

Das nachfolgende Beispiel beschreibt eine 2-Phasen-Tablette, in deren Phase (A) sich eine Säurekomponente, wie Amidosulfonsäure, Na-bisulfat, Zitronensäure oder Phosphorsäure und ein Tensidgemisch befinden, während die Phase (B) ein Tensidgemisch, einen Duftstoff und Farbstoff  
20 enthält. Der prozentuale Anteil der Säurekomponente an der Phase (A) beträgt 10 - 60 Gew.-%.

Phase (A) mit Säurekomponente Amidosulfonsäure

	Dodecylbenzolsulfonat-Na	30,0 Gew.-%
	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
	Stearinsäure	8,0 Gew.-%
25	Paraffinöl	5,0 Gew.-%
	Amidosulfonsäure	50,0 Gew.-%
	oder	

Phase (A) mit Säurekomponente Zitronensäure

	Dodecylbenzolsulfonat-Na	44,0 Gew.-%
	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
	Stearinsäure	3,0 Gew.-%
5	Diethylphthalat	6,0 Gew.-%
	Zitronensäure	40,0 Gew.-%

Phase (B) mit säureempfindlichem Duftstoff

	Dodecylbenzolsulfonat-Na	52,0 Gew.-%
	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
10	Stearinsäure	3,0 Gew.-%
	Natriumsulfat wasserfrei	10,0 Gew.-%
	Natriumtripolyphosphat	10,0 Gew.-%
	Farbstoff	8,0 Gew.-%
	Säureempfindlicher Duftstoff	10,0 Gew.-%

- 15 Der Farbstoff ist in der Phase (A) nicht löslich, wodurch eine Wanderung des Farbstoffes in die Säurephase vermieden wird.

Die Tabletten haben zweckmäßig ein Gewicht von 50 bis 100 g.

Eine weitere, in ähnlicher Weise wirksame Tablette auf der Basis von Phosphorsäure hat folgende Zusammensetzung:

20 Phase (A) mit Säurekomponente

	Dodecylbenzolsulfonat-Na	38,0 Gew.-%
	Natriumsulfat wasserfrei	37,0 Gew.-%
	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
	Stearinsäure	3,0 Gew.-%
25	Phosphorsäure 85 %	15,0 Gew.-%

...



- 8 -

Phase (B) mit säureempfindlichem Duftstoff

	Dodecylbenzolsulfonat-Na	48,5 Gew.-%
	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
	Stearinsäure	3,5 Gew.-%
5	Natriumsulfat wasserfrei	15,0 Gew.-%
	Natriumtripolyphosphat	10,0 Gew.-%
	Farbstoff	8,0 Gew.-%
	Säureempfindlicher Duftstoff	8,0 Gew.-%

10 Die Tabletten können durch gleichzeitiges Extrudieren der Gemische (A) und (B) in einer Doppelschneckenpresse hergestellt werden, wobei das Zusammenführen der beiden Stränge und die Formgebung, z. B. rund oder rechteckig, durch ein geeignetes Mundstück erfolgt.

3. 2-Phasen-Tablette mit verbesserter Kalk- und Rostprophylaxe auf der Basis von Komplexbildnern

15 Zur Verhinderung von Kalk- und Rostablagerungen in der WC-Schüssel ist eine hohe Konzentration an Komplexbildnern notwendig. Obwohl auch diese Substanzen in bestimmten Formulierungen spezifische Farb- und Duftstoffe beeinträchtigen, gestattet die 2-Phasen-Tablette eine Kombi-  
 20 Dispergator für hartwasserspezifische Ablagerungen in hoher Konzentration enthalten sein und in Phase (B) ein Tensidgemisch, Duftstoff und Farbstoff kombiniert sein. Eine bevorzugte erfindungsgemäße Formulierung mit verbesserter Kalk- und Rostprophylaxe enthält in der  
 25 Phase (A) 5 - 50 % Komplexbildner oder Kalkdispergator, wie z. B., EDTA, NTA, Polycarbonsäure, Polyacrylsäure, oder Gemische aus den genannten Substanzen.

...

Phase (A) mit EDTA-Komplexbilnder

	Dodecylbenzolsulfonat-Na mit 20 % Na-carbonat	43,0 Gew.-%
	Natriumsulfat wasserfrei	22,0 Gew.-%
	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
5	Stearinsäure	3,0 Gew.-%
	EDTA-Natrium	15,0 Gew.-%
	Chevrefeuille Super 81-2467	10,0 Gew.-%

Phase (B) mit Farbstoff

	Dodecylbenzolsulfonat-Na mit 20 % Na-carbonat	40,0 Gew.-%
10	Natriumsulfat wasserfrei	21,0 Gew.-%
	Natriumtripolyphosphat	13,0 Gew.-%
	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
	Stearinsäure	3,0 Gew.-%
	Farbstoff	10,0 Gew.-%
15	Chevrefeuille Super 81-2467	6,0 Gew.-%

Die Herstellung erfolgt durch Extrusion wie in Beispiel 2 angegeben.

Patentansprüche

1. Reinigungs- und Desinfektionsmitteltablette für den Wasserkasten von Spültoiletten aus plastifizierbaren Gemischen, die Substanzen aus der Gruppe Tenside, Desinfektions- und Bleichmittel, Salze, Säuren, Komplexbildnern, Füllstoffe, Farb- und Geruchsstoffe, Abspülregulatoren und Plastifikatoren, und gegebenenfalls weitere, in derartigen Formulierungen übliche Substanzen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus wenigstens zwei miteinander verbundenen, jeweils untereinander unverträgliche Substanzen enthaltenden Gemischen bestehen.
- 5
- 10 2. Tablette nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die miteinander unverträglichen Substanzen einerseits aktivchlorabspaltende Substanzen, oder Säuren, oder Komplexbildner, und andererseits Farbstoffe oder Duftstoffe sind.
- 15 3. Verfahren zur Herstellung von Reinigungs- und Desinfektionsmitteltabletten, die Anspruch 1 und 2 entsprechen, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens zwei jeweils miteinander unverträgliche Substanzen enthaltende plastifizierbare Gemische für sich in Strangform extrudiert, die Einzelstränge zu einem einzigen Strang zusammenfügt und diesen zu Tabletten von 20 - 200 g Gewicht schneidet.
- 20



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0101402

Nummer der Anmeldung

EP 83 71 0044

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 7)
D, A	EP-A-0 013 043 (PROCTER & GAMBLE CO.) * Anspruch 1 *		C 11 D 17/00 C 11 D 3/00
A	--- US-A-4 308 625 (D.J. KITKO) * Anspruch 1 *		
A	--- GB-A-2 021 143 (JEYES GROUP LTD.) * Zusammenfassung *		
	-----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 7)
			C 11 D 3/00 C 11 D 17/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 03-10-1983	
		SCHULTZE D <sup>Prüfer</sup>	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b>			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

***This Page Blank (uspto)***